

JP-A-6-168724 (1994):

Title: "NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY"

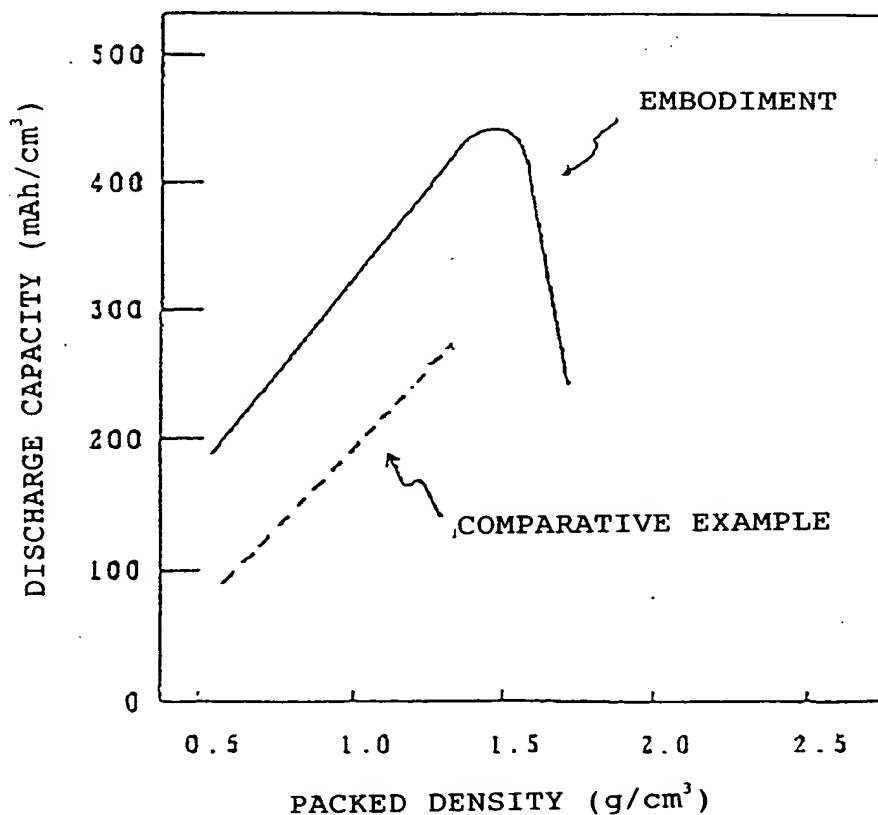
Abstract:

Object;

A non-aqueous electrolyte secondary battery having a large capacity is provided.

Composition;

The battery comprises a positive electrode which is chargeable and dischargeable repeatedly, a non-aqueous electrolyte containing alkaline metal ions, and a negative electrode composed of a carbonaceous material which can intercalate and de-intercalate the alkaline metal ions. The interval between the (002) planes measured by the X-ray wide angle diffraction method is less than 0.337 nm, and packed density of the carbonaceous material into the negative electrode is in the range of 0.9 g/cm³ to 1.6 g/cm³.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 6 8 7 2 4

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 6 月 14 日

(51) Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H01M 4/58

4/02

D

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 3 4 5 3 6 1

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 11 月 30 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 4 2 8 2

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地

(72) 発明者 小松 茂生

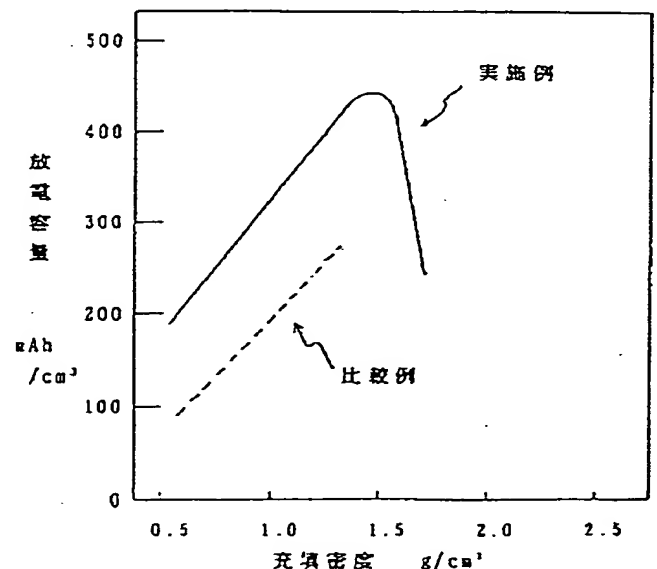
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高容量の非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 繰り返し充放電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、アルカリ金属イオンを吸蔵放出することが可能な炭素材料より成る負極を具備する。炭素材料の X 線広角回折法による (002) 面の面間隔は 0.337 nm 未満で、かつ炭素材料の負極への充填密度が、0.9 g/cm³ 以上 1.6 g/cm³ 以下。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】繰り返し充放電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、アルカリ金属イオンを吸蔵放出することが可能な炭素材料より成る負極を具備した非水電解液二次電池において、前記炭素材料の X 線広角回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.337nm 未満で、かつ炭素材料の負極への充填密度が、 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ / cm^3 以下であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池の改良に関するもので、高容量の炭素負極を使用した非水電解液二次電池を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池の正極活物質には、二硫化チタンをはじめとしてリチウムコバルト複合酸化物、スピネル型リチウムマンガン酸化物、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものが検討されている。中でも、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2) およびスピネル型リチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$) は、リチウムに対して 4V 以上のきわめて高い電位で充放電を行うため、正極として用いることで高い放電電圧を有する電池が実現する。

【0003】非水電解液は、非プロトン性の有機溶媒に電解質となる金属塩を溶解させたものが用いられている。例えば、リチウム塩に関しては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、等をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、スルホラン等の単独溶媒あるいは、混合溶媒に溶解させたものが使用されている。これら非水電解液は、電池容器に注入されて使用されるが、多孔質のセパレータに含浸したり、高分子量の樹脂を添加して高粘性にしたり、ゲル化させて流動性をなくした状態で使用されることもある。

【0004】非水電解液二次電池の負極活物質として、従来より様々な物質が検討されてきたが、高エネルギー密度が期待されるものとして、リチウム系の負極が注目を浴びている。

【0005】リチウムは高い起電力を有し、高エネルギー密度が期待できるが、その高い反応性のために、電池の安全性に問題があり、また、充電反応において微粒子状の金属リチウムが発生しやすく、内部短絡や充放電効率の低下が起こるといった大きな問題があり、これを同時に解決するものとして、リチウムイオンを保持するホスト物質として、例えば特開昭 61-111907 号公報に記載されているようなカーボン材料の結晶格子の層間に、リチウムイオンを吸蔵、放出することが可能な炭素材料を用

いた、リチウムイオンタイプの二次電池が開発されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来、非水電解液二次電池の電解液としては、良好な電気伝導度を得るために、主に環状エステルとしてプロピレンカーボネートを用い、ジエチルカーボネート等の鎖状エステルの混合溶媒に、電解質となるリチウム塩を溶解した有機電解液が用いられていた関係上、負極炭素に関しては、完全に黒鉛化したものは、プロピレンカーボネートとの反応性から好ましくないとされていた。黒鉛化の程度は炭素結晶の格子面間距離である d_{002} と C 軸方向の結晶子の長さ L_c で表され、完全に黒鉛化したものは、 $d_{002} = 0.3354\text{nm}$ 、 $L_c = 100\text{nm}$ 以上であるが、たとえば特開昭 62-122066、特開昭 63-26953、特開昭 63-69154、特開昭 63-114056、特開昭 63-276373 など、 $d_{002} = 0.337\text{nm}$ 以上、 $L_c = 15\text{nm}$ 以下と黒鉛化の充分でないもののほうが好ましい特性を示すとされていた。しかし、これらの炭素材料は、リチウムインターカレーション時の侵入サイトである六角網状構造が発達していないために、放電容量は、 $150 \sim 200\text{mAh/g}$ しか得られず高容量化に対し問題があった。

【0007】炭素材料を高容量化するためには、リチウムのインターカレーションサイトの増大のため、炭素六角網状構造を発達させる必要があり、炭素の結晶パラメータである X 線広角回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.337nm 未満で、C 軸方向の結晶子長さ (L_c) が 100nm 以上である必要がある。

【0008】しかし、炭素六角網状構造を発達させた高結晶性炭素材料に、電解液溶媒の環状エステルとしてプロピレンカーボネートを用いると、充電時に炭素表面で電解液の分解反応が起こり、リチウムのインターカレーションが進みにくくなり、容量が低下する。このため、高容量の炭素材料の発見が遅れた。反応性の低いエチレンカーボネート等と炭素六角網状構造を発達させた高結晶性炭素を組み合わせることで 300mAh/g 以上の高容量を得ることができる。

【0009】また、上記炭素材料と合成樹脂バインダーの混合物を金属基板に塗布、圧延し、電極作製したところ、従来の結晶性が低い炭素材料を用いた場合よりも低い放電容量しか得ることができなかった。

【0010】本発明は、このような従来の問題を解決し、高容量の非水電解液二次電池を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために、本発明は、繰り返し充放電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、アルカリ金属イオンを吸蔵放出することが可能な炭素材料より成る負極を具備した非水電解液二次電池において、前記炭素材料の X 線広角回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.33

10

20

30

40

50

7nm 未満で、かつ炭素材料の負極への充填密度が、 0.9 g/cm^3 以上 1.6 g/cm^3 以下であることを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

【 0 0 1 2 】

【作用】低結晶性の炭素材料の結晶状態は、炭素六角網状平面が積層した黒鉛構造を有した部分と、層が乱れたアモルファス部分が混在しているため、圧延により充填密度を高めようとしても、アモルファス部分の影響で、 1.3 g/cm^3 程度と低い充填密度しか得られないため、重量あたりの放電容量は、圧延による影響を受けないが、その反面、高い充填密度が得られない。また、重量あたりの放電容量も低いことから、高容量の負極には成り得ない。しかし、高結晶性炭素材料の真密度は、 $2.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であることから、圧延等により高い密度充填が可能であるが、高密度になると、炭素六角網状平面が電極集電体に対し平行に配向し、リチウムの侵入サイトの減少、電極の内部抵抗が増大により、重量あたりの放電容量が減少することが考えられる。そこで、高結晶性炭素材料の充填密度と電極容積あたりの放電容量の関係について検討を行った結果、負極体積あたりの炭素材料充填量が、 0.9 g/cm^3 以上 1.6 g/cm^3 以下の範囲にしたときに、高容量の負極が得られることを見出した。

【 0 0 1 3 】負極に高結晶性炭素材料を使用し、炭素材料の充填量が、 0.9 g/cm^3 以上 1.6 g/cm^3 以下の範囲にすることにより、高容量の炭素負極が可能となった。

【 0 0 1 4 】また、実施例で示すような炭素材料とバインダーを有機溶剤でペースト状にして塗布する負極の場合、均一に塗布するためには、炭素粒子の粒子径と表面積が重要な因子となる。炭素材料の表面積が大きく、粒子径が小さい場合は、炭素材料のかさ密度が低くなり、圧延しても電極への充填密度が小さくなる。また粒子径が大きくなりすぎると均一に塗布することが困難になる。炭素材料の平均粒子径は $5 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下、表面積は $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

【 0 0 1 5 】

【実施例】以下に、好適な実施例をもちいて本発明を説明する。

【実施例 1】実施例に使用した負極は次のように作製した。重量比で、高結晶性炭素材料（X線回折による $d_{001} = 0.336 \text{ nm}$, $L_c = 100 \text{ nm}$ 以上、平均粒子径 $25 \mu\text{m}$ 、BET 法による表面積 $= 9 \text{ m}^2/\text{g}$ ）88部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン12部と溶剤のN-メチル-2-ピロリドン150部を混練してペースト状にし、厚さ $20 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布した後、乾燥し、厚さ 0.60 mm の電極基板を作製した。この電極を、打ち抜いて、幅 14 mm 、長さ 52 mm の短冊状としたのち、圧延条件をかえて充填密度の異なる負極板を得た。負極1枚当たりの炭素材料の重量は 0.20 g であった。また、比較例として、低結晶性炭素材料（X線回折による $d_{001} = 0.351 \text{ nm}$, $L_c = 4 \text{ nm}$ 、BET 法による表面積 $= 12 \text{ m}^2/\text{g}$ ）についても同様の方法で負極板を作製した。

【 0 0 1 6 】この負極板の単極特性を測定した。対極としてリチウムを使用し、1モル濃度のLiPF₆を溶解したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等量混合液中で充放電試験を行った。電流 15 mA で、リチウム電位に対して 0 V まで充電した後、同じ 15 mA の電流で放電した。図1に、放電容量と炭素材料の負極容積あたりの充填密度との関係について比較例と共に示す。充填密度が 1.0 g/cm^3 以上 1.5 g/cm^3 以下の範囲で、高いエネルギー密度が得られた。

【実施例 2】実施例に使用した負極は次のように作製した。重量比で、高結晶性炭素材料88部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン12部と溶剤のN-メチル-2-ピロリドン150部を混練してペースト状にし、厚さ $20 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布した後、乾燥、圧延、を施して、厚さ 0.20 mm の電極基板を作製した。この電極を打ち抜いて、幅 14 mm 、長さ 52 mm の短冊状の負極板を得た。負極1枚当たりの炭素材料の重量は 0.20 g で、充填密度は、 1.37 g/cm^3 であった。炭素材料は人造黒鉛を使用し、X線回折法により求めた物性値は、結晶層間距離 $d_{001} = 0.336 \text{ nm}$ 、 $L_c = 100 \text{ nm}$ 以上のものを用いた。上記負極板の単極特性を実施例1と同様の方法で測定した。表1に、実施例に係る炭素材料の物性値と単極での放電容量測定結果について示す。

【 0 0 1 7 】

【表1】

	平均粒子径 μm	表面積 m^2/g	放電容量 mAh/cm^3
実施例 1-1	10	18	472
実施例 1-2	15	14	465
実施例 1-3	25	12	469
実施例 1-4	44	9	461
比較例 1-1	25	13	262

〔実施例 3〕図 2 は、本発明の一実施例である角形電池の要部断面図である。1 はステンレス鋼製の角形容器であり、その内部に負極 2 と、セパレータ 3、正極 4 を収納している。負極 2 は、銅箔に炭素材料を実施例 2 と同様の方法で塗布し、作製したものであり、負極 1 枚で 65 mAh の放電が可能である。非水電解液を含浸したポリプロピレン製の多孔質セパレータ 3 を介して、LiCoO₂ 正極と交互に挿入されている。5 は容器蓋であり、容器 1 の開口部に周縁部で溶接されている。容器蓋 5 の中央部にはガスケット 6 を介してはとめ 7 が固定されており、正極端子 9 が溶接されている。8 は正極端子 9 の内部に固定された安全弁であり、はとめ 7 の開口部を封止している。10 は、電池の異常時に内部圧力が上昇し、安全弁 8 が作動した時の排気口である。11 は、負極 2 の上部に設けた負極リードであり、電池蓋 5 の内面に接続されている。12 は、正極 4 の上部に設けた正極リードであり、正極接続片 13 を介してはとめ 7 と接続している。

〔0018〕正極は、次のように作製した。重量比で正極活性物質である LiCoO₂ を 87 部と、導電助剤のアセチレンブラック 1.5 部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン 1.5 部を溶剤の N-メチル-2-ピロリドン 100 部を混練し

てペースト状にし、厚さ 20 μ m のアルミニウム箔に塗布した後、乾燥、圧延、を施して、厚さ 0.40mm の正極基板を作製した。この基板を打ち抜いて、幅 14mm、長さ 52mm の短冊状の正極を得た。正極 1 枚で、75mAh の放電が可能である。

〔0019〕正極 6 枚、負極 7 枚で、二次電池を構成した。セパレータとして、厚さ 0.10mm、目付け 50 g/m² のポリプロピレン不織布を用い、正極板を被覆し、周囲をヒートシールした。非水電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1:1 混合溶媒に、LiPF₆ 1 モル/リットルの割合で溶解したものを使用した。実施例電池の寸法は、厚さ 6mm、幅 16mm、高さ 65mm である。

〔0020〕実施例電池を 80mA の電流で端子電圧が 4.1V を示すまで充電した後、同じく 80mA の電流で放電した。表 2 に、試作した電池の初期の 1 サイクル目の放電容量とエネルギー密度を示す。本発明の電池は、高いエネルギー密度を有していることが確認された。

〔0021〕

〔表 2〕

	放電容量 mAh	エネルギー密度 Wh/l
実施例 2-1	413	245
実施例 2-2	407	241
実施例 2-3	410	243
実施例 2-4	404	240
比較例 2-1	227	131

〔0022〕

〔発明の効果〕本発明によれば、繰り返し充放電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、アルカリ金属イオンを吸蔵放出することが可能な炭素材料より成る負極を具備した非水電解液二次電池において、前記炭素材料の X 線広角回折法による (002) 面の面間隔 (d₀₀₂) が 0.337nm 未満で、かつ炭素材料の負極への充填密度が、0.9 g/cm³ 以上 1.6 g/cm³ 以下にした負極を使用することにより、高容量の非水電解液二次電池を提供することが可能となった。

〔0023〕尚、実施例では、負極集電体に銅箔を用いたが、ニッケルあるいはニッケル-銅合金、銀、鉄、ステンレス鋼等、使用するアルカリ金属に耐食性のある金属であれば使用でき、形状は箔に限らず、発泡金属、金属繊維フェルト、穿孔版などが使用できる。

〔図面の簡単な説明〕

〔図 1〕放電容量と炭素材料の負極容積当たりの充填密

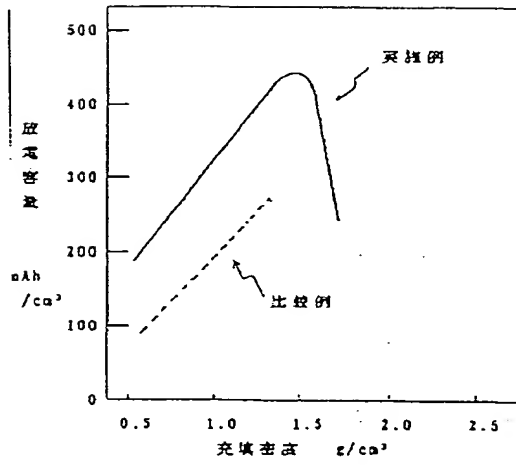
度との関係について示した図。

〔図 2〕本発明の実施例における電池の構造を示す断面図。

〔符号の説明〕

- 1 容器
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極
- 5 容器蓋
- 6 ガスケット
- 7 はとめ
- 8 安全弁
- 9 正極端子
- 10 排気孔
- 11 負極リード
- 12 正極リード
- 13 正極接続片

【図 1】



【図 2】

